

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121055

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl.

C04B 24/26
 C04B 24/32
 C04B 28/02
 C08F216/12
 C08F220/02
 C08F290/06
 // C04B103:40

(21)Application number : 2001-242932

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 09.08.2001

(72)Inventor : YAMASHITA AKIHIKO

TANAKA HIROMICHI

HIRATA TAKESHI

YAMAMOTO MASAYA

UNO TORU

ONDA YOSHIYUKI

(30)Priority

Priority number : 2000245168

Priority date : 11.08.2000

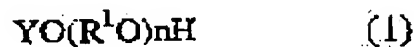
Priority country : JP

(54) CEMENT DISPERSANT AND CEMENT COMPOSITION USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cement dispersant showing excellent dispersion performance in the region of a high water reduction rate.

SOLUTION: The cement dispersant contains a copolymer as an essential component containing the structural units derived from unsaturated (poly) alkylene glycol ether monomers expressed by general formula (1): $YO(R^{10})_nH$ and unsaturated monocarboxylic acid monomers expressed by general formula (2), with the structural unit containing at least a structure derived from acrylic acids (salts). In formula (1), Y is a 4C alkyenyl group, R^{10} is one of 2-18C oxyalkylene groups or a mixture of two or more groups in which ≥ 90 mol% of the whole oxyalkylene groups are oxyethylene groups, and n is the average molar number of added oxyalkylene groups and ranges from 1 to 300. In formula (2), each of R^2 , R^3 and R^4 is independently hydrogen or a methyl group and M is hydrogen, a monovalent metal, bivalent metal, ammonium group or organic amine group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-121055

(P2002-121055A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 4 B 24/26

C 0 4 B 24/26

E 4 G 0 1 2

24/32

24/32

B 4 J 0 2 7

28/02

28/02

4 J 1 0 0

C 0 8 F 216/12

C 0 8 F 216/12

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-242932(P2001-242932)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

(22) 出願日 平成13年8月9日 (2001. 8. 9)

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(31) 優先権主張番号 特願2000-245168(P2000-245168)

(72) 発明者 山下 明彦

(32) 優先日 平成12年8月11日 (2000. 8. 11)

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 田中 宏道

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

(74) 代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント分散剤およびこれを用いたセメント組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高減水率領域において優れた分散性能を発揮する、セメント分散剤。

【解決手段】 下記一般式 (1) で示される不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体と、下記一般式 (2) で示される不飽和モノカルボン酸系単量体由来の構成単位を含んでなる共重合体を必須成分として含み、かつ、前記構成単位がアクリル酸 (塩) に由来する構造を少なくともも含んでなるセメント分散剤。



(式 (1) 中、Yは、炭素数4のアルケニル基、 R^1 Oは、炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物、かつ全オキシアルキレン基中の90モル%以上はオキシエチレン基、nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数、1~300の数を表わす。)

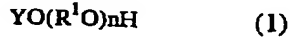


(式 (2) 中、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に水素またはメチル基、Mは、水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表わす。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(1)と、下記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(1)とを含んでなる共重合体を必須成分として含み、かつ、前記構成単位(1)がアクリル酸(塩)に由来する構造を少なくとも含んでなる、セメント分散剤。

【化1】



(式(1)中、Yは、炭素数4のアルケニル基を表し、 R^1O は、炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、かつ全オキシアルキレン基中の90モル%以上はオキシエチレン基であり、nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1～300の数を表す。)

【化2】



(式(2)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に水素またはメチル基を表し、Mは、水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表す。)

【請求項2】 下記一般式(1)で示される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)と下記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)とを含む単量体成分が共重合されてなる共重合体を必須成分として含み、かつ、前記不飽和モノカルボン酸系単量体(b)がアクリル酸(塩)を少なくとも含んでなる、セメント分散剤。

【化3】



(式(1)中、Yは、炭素数4のアルケニル基を表し、 R^1O は、炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、かつ全オキシアルキレン基中の90モル%以上はオキシエチレン基であり、nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1～300の数を表す。)

【化4】



(式(2)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に水素またはメチル基を表し、Mは、水素、一価金属、二価

金属、アンモニウム基または有機アミン基を表す。)

【請求項3】 前記共重合体に対して1～100重量%の前記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)をも含有する、請求項1または2に記載のセメント分散剤。

【請求項4】 前記共重合体に対して1～50重量%のポリアルキレングリコールをも含有する、請求項3に記載のセメント分散剤。

【請求項5】 請求項1から4までのいずれかに記載のセメント分散剤、セメントおよび水を必須成分として含む、セメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セメント分散剤およびこれを用いたセメント組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】昨今のコンクリート業界では、コンクリート建造物の耐久性と強度の向上が強く求められており、これを達成するには単位水量の低減が重要な課題になっている。

【0003】従来から、単位水量を低減するためには、各種のセメント分散剤の使用が提案されている。各種セメント分散剤のうち、特にポリカルボン酸系のセメント分散剤は、ナフタレン系など他のセメント分散剤に比べて高い減水性能を発揮する点で有利であり、例えば、特開昭56-81320号公報には、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルと(メタ)アクリル酸系単量体とを特定の比率で用いて導かれる共重合体が提案されているが、この共重合体はセメント分散剤としての性能は未だ不十分なものであった。また、特開昭57-118058号公報、特開平8-283350号公報、特開平9-142905号公報等には、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルとマレイン酸系単量体とを特定の比率で用いて導かれる共重合体を含むセメント分散剤が提案されているが、これらのセメント分散剤は、ポリエチレングリコールモノアリルエーテルとマレイン酸系単量体との共重合性が低いといった問題により、特に高減水率領域における分散性能が満足できるレベルのものはなかった。一方、特開平10-194808号公報には、ポリプロピレングリコールポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル類と不飽和カルボン酸系単量体とを用いて導かれる共重合体からなるセメント分散剤が提案されているが、疎水性の高いポリプロピレングリコール鎖の占める割合が高いことから、分散性能が低く、十分な分散性能を発揮させるには多量の添加が必要となり、特に高減水率領域における分散性能が満足できるレベルのものは得られていないのが現状であった。

【0004】さらに、これら従来のポリカルボン酸系セメント分散剤は、一般に製造コストが高く、ひいてはコンクリート自体のコストが高騰するといった問題もあっ

た。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の課題は、少ない添加量で高い分散性を示し、特に高減水率領域においても優れた分散性能を発揮する、セメント分散剤およびこれを用いたセメント組成物を提供することにある。

【0006】

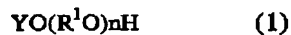
【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、オキシアルキレン基としてのオキシエチレン基を少なくとも特定量以上含むとともに、特定の炭素数のアルケニル基を有する不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体と、アクリル酸（塩）を必須成分として含む不飽和モノカルボン酸系単量体とを共重合させて得られる特定の共重合体が、少ない添加量で高い分散性能を発揮し、安価でかつ優れた性能を有するセメント分散剤として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、下記1)～3)に示す構成からなる。

【0008】1) 本発明のセメント分散剤は、下記一般式(1)で示される不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)と、下記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)とを含んでなる共重合体を必須成分として含み、かつ、前記構成単位(II)がアクリル酸（塩）に由来する構造を少なくとも含んでなる。

【0009】

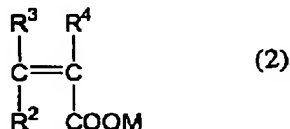
【化5】



【0010】(式(1)中、Yは、炭素数4のアルケニル基を表し、R¹Oは、炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、かつ全オキシアルキレン基中の90モル%以上はオキシエチレン基であり、nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1～300の数を表す。)

【0011】

【化6】



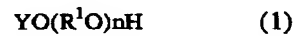
【0012】(式(2)中、R¹、R³、R⁴は、それぞれ独立に水素またはメチル基を表し、Mは、水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表す。)

2) 本発明のセメント分散剤は、下記一般式(1)で示

される不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体(a)と下記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)とを含む単量体成分が共重合されてなる共重合体を必須成分として含み、かつ、前記不飽和モノカルボン酸系単量体(b)がアクリル酸（塩）を少なくとも含んでなる。

【0013】

【化7】



【0014】(式(1)中、Yは、炭素数4のアルケニル基を表し、R¹Oは、炭素数2～18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、かつ全オキシアルキレン基中の90モル%以上はオキシエチレン基であり、nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1～300の数を表す。)

【0015】

【化8】



【0016】(式(2)中、R¹、R³、R⁴は、それぞれ独立に水素またはメチル基を表し、Mは、水素、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表す。)

3) 本発明のセメント組成物は、前記本発明のセメント分散剤、セメントおよび水を必須成分として含んでなる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明のセメント分散剤は、前記一般式(1)で示される不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)と、前記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)とを含んでなる共重合体を必須成分として含み、かつ、前記構成単位(II)がアクリル酸（塩）に由来する構造を少なくとも含んでなる。なお、該共重合体は、後述の単量体

(c)由来の構成単位(III)を含むものでもよい。

【0018】前記一般式(1)におけるオキシアルキレン基R¹Oとしては、オキシエチレン基を少なくとも90モル%以上、好ましくは95モル%以上含んでいることが重要である。これにより、親水性と疎水性とのバランスを保ち、優れた分散性能を発揮することができるのである。全オキシアルキレン基R¹Oのうち、オキシエチレン基が90モル%未満であると、十分な分散性を発揮し得ないこととなる。

【0019】前記一般式(1)において、オキシアルキレン基R¹Oの炭素数としては、2～18の範囲が適当

10

20

30

40

50

であるが、2～8の範囲が好ましく、2～4の範囲がより好ましい。各 R^1 Oの繰返し単位は同一であってもあるいは異なってもよく、オキシアルキレン基 R^1 Oは、全オキシアルキレン基のうち90モル%以上がオキシエチレン基であれば、オキシエチレン基以外のオキシアルキレン基が混合された状態であってもよい。この場合、オキシエチレン基以外のオキシアルキレン基としては、例えば、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシスチレン基等が挙げられる。なお、 R^1 Oが2種以上の混合物の形態である場合には、各 R^1 Oの繰返し単位はブロック状付加、ランダム状付加、交互状付加等のいずれの付加形態でもよい。

【0020】前記一般式(1)においては、オキシアルキレン基の平均付加モル数 n は、1～300であることが適当である。好ましくは10～300、より好ましくは20～300、さらに好ましくは30～300、とりわけ好ましくは40～200である。この平均付加モル数が小さいほど、得られる共重合体の親水性が低下して分散性能が低下する傾向があり、一方、300を超えると、共重合反応性が低下する傾向となる。

【0021】なお、前記一般式(1)で示される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)は、オキシアルキレン基の平均付加モル数 n が1～300の範囲において異なる2種以上の組み合わせであってもよい。このとき、各単量体(a)の n の差は10以上であるのが好ましく、20以上であるのがより好ましい。例えば、平均付加モル数 n が40～300である前記単量体(a)と、平均付加モル数 n が1～40である単量体(a)との組み合わせで、 n の差が10以上、好ましくは20以上である組み合わせが可能であるが、この場合には、平均付加モル数 n が1～40である単量体(a)の割合(重量比)よりも平均付加モル数 n が40～300である単量体(a)の割合(重量比)の方が多くことが好ましい。なお、上記の各組み合わせにおいて、異なる3種以上の単量体(a)を用いることも可能であるが、このときも、各単量体(a)の n の差は、10以上であるのが好ましく、20以上であるのがより好ましい。

【0022】前記一般式(1)において、Yで示されるアルケニル基の炭素数は4であり、具体的には、メタリル基、3-ブテニル基等が挙げられるが、メタリル基が特に好ましい。

【0023】前記一般式(1)で示される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)としては、例えば、(ポリ)アルキレングリコールメタリルエーテル類等が挙げられ、より具体的には、メタリルアルコール等の炭素数4の不飽和アルコールにアルキレンオキシドを1～300モル付加した化合物を挙げることができる。これらの1種または2種以上を用いることがで

【0024】前記共重合体における不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)の含有割合は、全構成単位中の1重量%以上であることが好ましく、より好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは20重量%以上、とりわけ好ましくは30重量%以上、最も好ましくは45重量%以上であるのがよい。構成単位(I)の含有割合が1重量%未満であると、セメントに対する分散性能が低下する傾向がある。

【0025】共重合体における前記構成単位(II)は、アクリル酸(塩)由来の構造を少なくとも含んでなることが重要であり、前記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)としては、少なくともアクリル酸またはその塩を含むことが必須である。アクリル酸またはその塩由来の構造を含むことにより、少量で優れた分散性を発揮することができる。

【0026】前記一般式(2)で示されるアクリル酸またはその塩以外の不飽和モノカルボン酸系単量体(b)としては、例えば、メタクリル酸、クロトン酸、またはこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。これらの中でも特に、メタクリル酸またはその塩が好ましい。

【0027】不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)の含有割合は、アクリル酸(塩)由来の構造を少なくとも含んでおれば特に制限はないが、全構成単位中の60重量%以下であることが適当である。好ましくは、50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは35重量%以下、とりわけ好ましくは30重量%以下、最も好ましくは25重量%以下である。また、不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構成単位(II)は、全構成単位中の1重量%以上であることが好ましく、2重量%以上であることがより好ましく、3重量%以上であることがさらに好ましく、4重量%以上であることがとりわけ好ましい。

【0028】前記構成単位(II)に必須として含まれるアクリル酸(塩)に由来する構造の占める割合は、共重合体の全構成単位中の1重量%以上が好ましく、2重量%以上がより好ましく、3重量%以上がさらに好ましく、4重量%以上がとりわけ好ましい。なお、アクリル酸またはその塩に由来する構造の占める割合の上限値は、構成単位(II)の含有量の上限値と一致し、例えば、構成単位(II)の含有量の上限値が50重量%の場合、アクリル酸またはその塩に由来する構造の占める割合は全構成単位中の1～50重量%が好ましく、2～50重量%がより好ましく、3～50重量%がさらに好ましく、4～50重量%がとりわけ好ましい。

【0029】前記共重合体は、前記構成単位(I)および構成単位(II)のほか、単量体(a)および/または単量体(b)と共重合可能な単量体(c)由来の構

成単位(ⅠⅠⅠ)を含むものでもよい。単量体(c)としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類、およびこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩類；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1～30のアルコールとのハーフエステル、ジエステル類；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1～30のアミンとのハーフアミド、ジアミド類；前記アルコールやアミンに炭素原子数2～18のアルキレンオキシドを1～500モル付加させたアルキル(ポリ)アルキレングリコールと前記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、ジエステル類；前記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数2～18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネート等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～30のアルコールとのエステル類；炭素数1～30のアルコールに炭素数2～18のアルキレンオキシドを1～500モル付加させたアルコキシ(ポリ)アルキレングリコールと(メタ)アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類とのエステル類；(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート等の、(メタ)アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類への炭素原子数2～18のアルキレンオキシドの1～500モル付加物類；マレアミド酸と炭素原子数2～18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフアミド類；トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の(ポリ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の(ポリ)アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、(メタ)アリルスルホネート、2-(メタ)アクリロキシエチルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシシブプロピルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシシブプロピルスルホフェニルエーテル、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシシブプロピルオキシスルホベンゾエート、4-(メタ)アク

リロキシシブチルスルホネート、(メタ)アクリルアミドメチルスルホン酸、(メタ)アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、およびこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩；メチル(メタ)アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～30のアミンとのアミド類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレン等のビニル芳香族類；1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート等のアルカンジオールモノ(メタ)アクリレート類；ブタジエン、イソブレン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエン等のジエン類；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等の不飽和シアニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸メチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；(メタ)アリルアルコール、グリシジル(メタ)アリルエーテル等のアリル類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、等のビニルエーテル或いはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサン-ビス-(プロピルアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(ジプロピレンアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン-(1-プロピル-3-メタクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス-(1-プロピル-3-メタクリレート)等のシロキサン誘導体；等を挙げることができる。特に、不飽和モノカルボン酸系単量体(b)以外のカルボキシル基を有する単量体(c)として、マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体が好適である。

〔0030〕前記共重合体における共重合可能な単量体(c)由来の構成単位(ⅠⅠⅠ)の含有割合は、本発明

の効果を損なわない範囲内であれば特に制限されないが、全構成単位中の70重量%以下であることが好ましく、より好ましくは60重量%以下、さらに好ましくは50重量%以下、とりわけ好ましくは40重量%以下、最も好ましくは30重量%以下であるのがよい。

【0031】前記共重合体を構成する各構成単位の比率は、例えば、構成単位(I)/構成単位(II)/構成単位(III)=1~99/1~60/0~70(重量%)の範囲が適当であり、構成単位(I)/構成単位(II)/構成単位(III)=5~99/1~50/0~60(重量%)の範囲であることが好ましく、構成単位(I)/構成単位(II)/構成単位(III)=10~99/1~40/0~50(重量%)であることがより好ましく、構成単位(I)/構成単位(II)/構成単位(III)=25~98/2~35/0~40(重量%)であることがさらに好ましく、構成単位(I)/構成単位(II)/構成単位(III)=40~97/3~30/0~30(重量%)であることがとりわけ好ましく、構成単位(I)/構成単位(II)/構成単位(III)=45~96/4~25/0~30(重量%)であることが最も好ましい(但し、構成単位(I)、構成単位(II)および構成単位(III)の合計は100重量%である。)

【0032】本発明のセメント分散剤は、前記一般式(1)で示される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)と前記一般式(2)で示される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)とを含む単量体成分を共重合することによって得ることができる共重合体を必須成分として含むものである。

【0033】前記単量体成分における不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)の配合割合は、単量体成分全体中の1重量%以上であることが好ましく、より好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは20重量%以上、とりわけ好ましくは30重量%以上、最も好ましくは45重量%以上であるのがよい。単量体(a)の配合割合が単量体成分全体中1重量%未満であると、セメントに対する分散性能が低下する傾向がある。

【0034】前記単量体成分における不飽和モノカルボン酸系単量体(b)の配合割合は、アクリル酸(塩)を必須成分として含んでおれば特に制限はないが、単量体成分全体中の60重量%以下であることが適当である。好ましくは、50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは35重量%以下、とりわけ好ましくは30重量%以下、最も好ましくは25重量%以下である。単量体(b)の配合割合が単量体成分全体中の60重量%を超えると、分散性能の経時的な低下(スランプロス)が著しくなり、十分な分散性能が発揮できないことがあり、好ましくない。

【0035】前記単量体成分における前記不飽和モノカ

ルボン酸系単量体(b)は、アクリル酸またはその塩を必須成分として含むことが重要である。アクリル酸またはその塩を必須成分とすることにより、得られる共重合体は少量で優れた分散性を発揮することができる。アクリル酸またはその塩が含有されていないと、共重合反応性が低下して高分子量の重合体を得られず、十分な分散性能を発揮することができなくなる。アクリル酸またはその塩の含有量としては、単量体成分全体中の1重量%以上が好ましく、2重量%以上がより好ましく、3重量%以上がさらに好ましく、4重量%以上がとりわけ好ましい。なお、アクリル酸またはその塩の含有量の上限値は、不飽和モノカルボン酸系単量体(b)の含有量の上限値と一致し、例えば、不飽和モノカルボン酸系単量体(b)の含有量の上限値が50重量%の場合、アクリル酸またはその塩の含有量は単量体成分全体中の1~50重量%が好ましく、2~50重量%がより好ましく、3~50重量%がさらに好ましく、4~50重量%がとりわけ好ましい。なお、アクリル酸の塩としては、例えば、一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等を挙げることができる。

【0036】前記単量体成分としては、前記単量体(a)、単量体(b)のほかに、前述した、単量体(a)および/または単量体(b)と共重合可能な単量体(c)を含むものでもよい。

【0037】前記共重合体を得る際の前記各単量体の比率は、特に制限はないが、単量体(a)/単量体(b)/単量体(c)=1~99/1~60/0~70(重量%)の範囲が適当であり、単量体(a)/単量体(b)/単量体(c)=5~99/1~50/0~60(重量%)の範囲が好ましく、単量体(a)/単量体(b)/単量体(c)=10~99/1~40/0~50(重量%)の範囲がより好ましく、単量体(a)/単量体(b)/単量体(c)=25~98/2~35/0~40(重量%)の範囲がさらに好ましく、単量体(a)/単量体(b)/単量体(c)=40~97/3~30/0~30(重量%)の範囲がとりわけ好ましく、単量体(a)/単量体(b)/単量体(c)=45~96/4~25/0~30(重量%)の範囲が最も好ましい(但し、単量体(a)、単量体(b)および単量体(c)の合計は100重量%である。)

【0038】本発明のセメント分散剤の必須成分である共重合体は、例えば、前記単量体成分を、重合開始剤の存在下で共重合させることにより容易に得ることができるが、これに限定されない。例えば、単量体(a)の代わりに、アルキレンオキシドを付加する前の単量体、すなわちメタリルアルコール等の不飽和アルコールを用い、これを重合開始剤の存在下で単量体(b)と共重合させた後(必要に応じ、これらの単量体と共重合可能なその他の単量体(c)をさらに共重合させてもよい)、アルキレンオキシドを平均1~300モル付加する方法

によっても得ることができる。

【0039】前記共重合体を得る際の共重合は、溶液重合や塊状重合等の公知の方法で行なうことができる。溶液重合は回分式でも連続式でも行なうことができ、その際に使用される溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物；等が挙げられるが、原料単量体および得られる共重合体の溶解性から、水および炭素数1～4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましく、その中でも水を溶媒に用いるのが、脱溶剤工程を省略できる点でさらに好ましい。

【0040】水溶液重合を行なう場合は、ラジカル重合開始剤として、水溶性の重合開始剤、たとえば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス-2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物等の水溶性アゾ系開始剤等が使用され、この際、亜硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、メタ二亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、モール塩等のFe (II) 塩、ヒドロキシメタンスルフィオン酸ナトリウム二水和物、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素、L-アスコルビン酸（塩）、エリソルビン酸（塩）等の促進剤を併用することもできる。中でも、過酸化水素とL-アスコルビン酸（塩）等の促進剤との組み合わせが好ましい。

【0041】また、低級アルコール、芳香族あるいは脂肪族炭化水素、エステル化合物、あるいはケトン化合物を溶媒とする溶液重合には、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオキシド；*t*-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；等がラジカル重合開始剤として用いられる。この際、アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々のラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始剤と促進剤の組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。

【0042】塊状重合を行う場合は、ラジカル重合開始剤として、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオキシド；*t*-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオ

キシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が用いられる。

【0043】共重合の際の反応温度は、特に制限はないが、例えば、過硫酸塩を開始剤とした場合、反応温度は40～90℃の範囲が適当であり、42～85℃の範囲が好ましく、45～80℃の範囲がさらに好ましい。また、過酸化水素と促進剤としてL-アスコルビン酸（塩）とを組み合わせる開始剤とした場合、反応温度は30～90℃の範囲が適当であり、35～85℃の範囲が好ましく、40～80℃の範囲がさらに好ましい。

【0044】共重合の際の重合時間は、特に限定されないが、例えば、0.5～10時間の範囲が適当であり、好ましくは0.5～8時間、さらに好ましくは1～6時間の範囲が良い。重合時間が、この範囲より、長すぎたり短すぎたりすると、重合率の低下や生産性の低下をもたらす好ましくない。

【0045】共重合の際の全単量体成分の使用量は、他の原料を含む全原料に対して10～99重量%の範囲が適当であるが、20～98重量%の範囲が好ましく、30～95重量%の範囲がより好ましく、40～93重量%の範囲がさらに好ましく、50～90重量%の範囲がとりわけ好ましく、60～90重量%の範囲が最も好ましい。特に、全単量体成分の使用量がこの範囲より低すぎると、重合率の低下や生産性の低下をもたらす好ましくない。

【0046】各単量体の反応容器への投入方法は特に限定されず、全量を反応容器に初期に一括投入する方法、全量を反応容器に分割もしくは連続投入する方法、一部を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割もしくは連続投入する方法のいずれでも良い。具体的には、単量体(a)の全量と単量体(b)の全量を反応容器に連続投入する方法、単量体(a)の一部を反応容器に初期に投入し、単量体(a)の残りと単量体(b)の全量を反応容器に連続投入する方法、あるいは、単量体(a)の一部と単量体(b)の一部を反応容器に初期に投入し、単量体(a)の残りと単量体(b)の残りをそれぞれ反応容器に交互に数回に分けて分割投入する方法等が挙げられる。さらに、反応途中で各単量体の反応容器への投入速度を連続的または段階的に変えて、各単量体の単位時間あたりの投入重量比を連続的または段階的に変化させることにより、構成単位(I)と構成単位(II)との比率が異なる2種以上の共重合体を重合反応中に同時に合成するようにしてもよい。なお、ラジカル重合開始剤は反応容器に初めから仕込んでも良く、反応容器へ滴下しても良く、また目的に応じてこれらを組み合わせても良い。

【0047】共重合の際には、得られる共重合体の分子量調整のため、連鎖移動剤を用いることができる。特に、特に、全単量体成分の使用量が、重合時に使用する原料の全量に対して30重量%以上となる高濃度で重合

反応を行う場合には、連鎖移動剤を用いるのが好ましい。連鎖移動剤としては、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤を用いることができ、2種類以上の連鎖移動剤の併用も可能である。さらに、共重合体の分子量調整のためには、単量体(c)として、(メタ)アリルスルホン酸(塩)類等の連鎖移動性の高い単量体を用いることも有効である。

【0048】所定の分子量の共重合体を再現性よく得るには、共重合反応を安定に進行させることが重要であることから、溶液重合を行なう場合には、使用する溶媒の25℃における溶存酸素濃度を5ppm以下とすることが好ましい。より好ましくは0.01~4ppm、さらに好ましくは0.01~2ppm、最も好ましくは0.01~1ppmの範囲がよい。なお、溶媒に単量体を添加後、窒素置換等を行なう場合には、単量体をも含んだ系の溶存酸素濃度を上記範囲とすればよい。

【0049】なお、溶媒の溶存酸素濃度の調整は、重合反応槽で行なってもよく、あらかじめ溶存酸素量を調整した溶媒を用いてもよい。溶媒中の酸素を追い出す方法としては、例えば、下記の(1)~(5)の方法が挙げられる。

(1) 溶媒を入れた密閉容器内に窒素等の不活性ガスを加圧充填した後、密閉容器内の圧力を下げることにより、溶媒中の酸素分圧を低くする。窒素気流下で密閉容器内の圧力を下げてもよい。

(2) 溶媒を入れた容器内の気相部分を窒素等の不活性ガスで置換したまま、液相部分を長時間激しく攪拌する。

(3) 容器内に入れた溶媒に、窒素等の不活性ガスを長時間バブリングする。

(4) 溶媒を一旦沸騰させた後、窒素等の不活性ガス雰囲気下で冷却する。

(5) 配管の途中に静止型混合機(スタティックミキサー)を設置し、溶媒を重合反応槽に移送する配管内で窒素等の不活性ガスを混合する。

【0050】上記のようにして得られた共重合体は、そのままでもセメント分散剤の主成分として用いることもできるが、取り扱い性の観点からは、pHを5以上に調整しておくことが好ましい。重合をpH5以上で行なってもよいが、その場合、重合率の低下が起こると同時に、共重合性が悪くなりセメント分散剤として性能が低下するので、pH5未満で共重合反応を行い、共重合後にpHを5以上に調整することが好ましい。pHの調整は、例えば、一価金属または二価金属の水酸化物や炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン；等のアルカリ性物質を用いて行なうことができる。また、反応終了

後、必要ならば濃度調整を行うこともできる。また、前記共重合体は、水溶液の形態でそのままセメント分散剤の主成分として使用しても良いし、あるいは、カルシウム、マグネシウム等の二価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥させたり、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥させたりすることにより粉体化して使用しても良い。

【0051】前記共重合体は、共重合体が有するカルボキシル基を全て未中和型に換算したときのカルボキシル基ミリ当量数が、共重合体1g当たり3.30meq以下であることが好ましく、より好ましくは0.10~3.30meq/g、さらに好ましくは0.15~3.00meq/g、とりわけ好ましくは0.20~2.50meq/g、最も好ましくは0.30~2.50meq/gの範囲がよい。

【0052】なお、前記共重合体におけるカルボキシル基を全て未中和型に換算したときのカルボキシル基ミリ当量数は、以下のようにして計算することができる。例えば、単量体(b)としてアクリル酸を用い、単量体(a)/単量体(b)=90/10(重量%)の組成比で共重合した場合、アクリル酸の分子量は72であるので、共重合体1g当たりのカルボキシル基ミリ当量数は、 $(0.1/72) \times 1000 = 1.39$ (meq/g)となる(計算例1)。また、例えば、単量体(b)としてアクリル酸ナトリウムを用い、単量体(a)/単量体(b)=90/10(重量%)の組成比で共重合した場合、アクリル酸ナトリウムの分子量は94であり、アクリル酸の分子量は72であるので、共重合体1g当たりのカルボキシル基ミリ当量数は、 $(0.1/94) / (0.9 + 0.1 \times 72/94) \times 1000 = 1.09$ (meq/g)となる(計算例2)。なお、重合時にはアクリル酸を用い、重合後にアクリル酸に由来するカルボキシル基を水酸化ナトリウムで中和した場合にも、計算例2と同様に計算できる。また、例えば、単量体(b)としてメタクリル酸ナトリウムおよびアクリル酸ナトリウムを用い、単量体(a)/メタクリル酸ナトリウム/アクリル酸ナトリウム=90/5/5(重量%)の組成比で共重合した場合、メタクリル酸の分子量は86、メタクリル酸ナトリウムの分子量は108、アクリル酸の分子量は72、アクリル酸ナトリウムの分子量は94であるので、共重合体1g当たりのカルボキシル基ミリ当量数は、 $(0.05/108 + 0.05/94) / (0.9 + 0.05 \times 86/108 + 0.05 \times 72/94) \times 1000 = 1.02$ (meq/g)となる(計算例3)。

【0053】前記共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下「GPC」と呼ぶ)によるポリエチレングリコール換算で10,000~300,000の範囲が適当であるが、10,000~100,000の範囲が好ましく、10,000~

80,000の範囲がより好ましく、10,000~70,000の範囲がさらに好ましい。このような重量平均分子量の範囲を選ぶことで、より高い分散性能を発揮するセメント分散剤が得られる。

【0054】本発明のセメント分散剤は、前記共重合体を必須とするものである。本発明のセメント分散剤における前記共重合体の含有量は、特に制限されないが、分散剤中の固形分、すなわち不揮発分の20重量%以上であることが好ましく、40重量%以上であることがより好ましい。

【0055】本発明のセメント分散剤は、2種以上の共重合体が組み合わせられたものであってもよい。例えば、構成単位(I)と構成単位(II)との比率が異なる2種以上の共重合体の組み合わせや、前記単量体(a)により導入された構成単位(I)のオキシアルキレン基の平均付加モル数が異なる2種以上の共重合体の組み合わせ等が可能である。

【0056】本発明のセメント分散剤は、前記共重合体以外に、ポリアルキレングリコールを該共重合体に対して1~50重量%含有するのが好ましい。より好ましくは2~50重量%、さらに好ましくは2~40重量%、とりわけ好ましくは3~30重量%含有するのがよい。ポリアルキレングリコールをも含有することにより、モルタルやコンクリートのワーカビリティをより向上させることができる分散剤となる。ポリアルキレングリコールの含有割合が1重量%未満であると、モルタルやコンクリートのワーカビリティの向上効果が不十分となり、一方、50重量%を超えると、セメントに対する分散性が低下することとなり好ましくない。

【0057】前記ポリアルキレングリコールとしては、オキシアルキレン基の炭素数が2~18の範囲であるものが適当であり、好ましくはオキシアルキレン基の炭素数が2~8の範囲、より好ましくは2~4の範囲がよい。さらに、前記ポリアルキレングリコールは水溶性であることが必要であることから、親水性が高い炭素数2のオキシアルキレン基、すなわちオキシエチレン基を少なくとも必須とすることが好ましく、90モル%以上のオキシエチレン基を含むことがより好ましい。また、オキシアルキレン基の繰り返し単位は同一であってもあるいは異なってもよく、オキシアルキレン基が2種以上の混合物の形態である場合には、ブロック状付加、ランダム状付加、交互状付加等のいずれの付加形態でもよい。また、ポリアルキレングリコールの末端基は、水素原子、炭素数1~30のアルキル基または(アルキル)フェニル基が適当であるが、水素原子が好ましい。また、ポリアルキレングリコールの平均分子量としては、500~200,000の範囲が好ましいが、1,000~100,000の範囲がより好ましく、2,000~50,000の範囲がさらに好ましい。

【0058】前記ポリアルキレングリコールとして、具

体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリブチレングリコール等が挙げられるが、該ポリアルキレングリコールは水溶性であることが必要であることから、親水性の高いオキシエチレン基を必須成分として含むポリエチレングリコールまたはポリエチレンポリプロピレングリコールが好ましく、ポリエチレングリコールが最も好ましい。

【0059】このようなポリアルキレングリコールをも含有するセメント分散剤は、例えば、単量体成分として、不純物としてポリアルキレングリコールを含む不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)を用いることによって、容易に得ることができる。前記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)は、例えばメタリルアルコール、3-ブテン-1-オール等の不飽和アルコール類に、アルキレンオキシドを付加することによって得ることができる。この付加反応の際に、反応系に該不飽和アルコール類以外の飽和脂肪族アルコール類(メタノール、エタノール等)や水等の活性水素を有する化合物が存在していると、目的とする不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体以外にポリアルキレングリコールを副生することがある。この副生したポリアルキレングリコールを除去することなく、付加反応で得られた生成物をそのまま原料として用いることによって、精製工程等の簡略化が図れると同時に、得られるセメント分散剤は、共重合体とポリアルキレングリコールとを含有することとなり、硬化前のモルタルやコンクリートのワーカビリティをより向上させることができる。

【0060】不純物として含有するポリアルキレングリコールの含有量は、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体に対して0.5~50重量%が適当であるが、1~40重量%が好ましく、2~30重量%がより好ましく、3~20重量%がさらに好ましい。ポリアルキレングリコールの割合が50重量%を超えると、重合反応時の単量体濃度が低下して重合率が低下する傾向があるため、好ましくない。

【0061】本発明のセメント分散剤は、前記共重合体以外に、前記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)を該共重合体に対して1~100重量%含有するのが好ましい。より好ましくは2~100重量%、さらに好ましくは3~90重量%、とりわけ好ましくは5~80重量%含有するのがよい。不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)をも含有することにより、モルタルやコンクリートのワーカビリティをより向上させることができる分散剤となる。不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)の含有割合が1重量%未満であると、モルタルやコンクリートのワーカビリティの向上効果が不十分となり、一方、100重量%を超えると、セメントに対する

分散性が低下することとなり好ましくない。

【0062】このような前記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）をも含有するセメント分散剤は、前記共重合体を得る際の共重合時に、未反応の不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）が生成した重合体に対して1～100重量%となる時点で重合反応を停止することによって、容易に得ることができる。これにより、得られた生成物は共重合体以外に、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）を含有することとなり、優れた分散性能を発揮することができる。重合反応を停止する時点は、好ましくは、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）が重合体に対して2～80重量%残留している時点、より好ましくは3～70重量%残留している時点、さらに好ましくは5～60重量%残留している時点とするのがよい。未反応の不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）が生成した重合体に対して1重量%未満となる時点で重合反応を停止すると、得られるセメント分散剤が、モルタルやコンクリートのワーカビリティの向上効果が不十分なものとなり、一方、100重量%を超える時点で重合反応を停止すると、セメントに対する分散性が低下することとなる。

【0063】本発明のセメント分散剤の最も好ましい形態は、前記ポリアルキレングリコールと前記不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体（a）とをともに前記割合で含有するものである。これら両成分を含むことにより、モルタルやコンクリートのワーカビリティに極めて優れた分散剤となる。

【0064】本発明のセメント分散剤は、各種水硬性材料、すなわち、セメントや、石膏等のセメント以外の水硬性材料に用いることができる。そして、水硬性材料と水と本発明のセメント分散剤とを含有し、さらに必要に応じて細骨材（砂等）や粗骨材（碎石等）を含む水硬性組成物の具体例としては、セメントペースト、モルタル、コンクリート、グラスター等が挙げられる。

【0065】前記例示の水硬性組成物の中では、水硬性材料としてセメントを使用するセメント組成物が最も一般的であり、そのような本発明のセメント組成物は、前記本発明のセメント分散剤、セメントおよび水を必須成分として含んでなる。

【0066】本発明のセメント組成物において使用されるセメントとしては、特に限定はない。たとえば、ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中庸熟、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形）、各種混合セメント（高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント）、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント（1クリンカー速硬性セメント、2クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント）、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セ

ント（低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ピーライト高含有セメント）、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント（都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製造されたセメント）等が挙げられ、さらに、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加しても良い。又、骨材として、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハイアルミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材が使用可能である。

【0067】本発明のセメント組成物においては、その1m³あたりの単位水量、セメント使用量及び水／セメント比にはとりたてて制限はなく、単位水量100～185kg/m³、使用セメント量250～800kg/m³、水／セメント比（重量比）＝0.1～0.7、好ましくは単位水量120～175kg/m³、使用セメント量270～800kg/m³、水／セメント比（重量比）＝0.15～0.65が推奨される。このように、本発明のセメント組成物は、貧配合～富配合まで幅広く使用可能であり、単位セメント量の多い高強度コンクリート、単位セメント量が300kg/m³以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。また、本発明のセメント組成物は、比較的高減水率の領域、すなわち、水／セメント比（重量比）＝0.15～0.5（好ましくは0.15～0.4）といった水／セメント比の低い領域においても、良好に使用することができる。

【0068】本発明のセメント組成物における本発明のセメント分散剤の配合割合については、特に限定はないが、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメント重量の0.01～10重量%、好ましくは0.02～5重量%、より好ましくは0.05～3重量%となる比率の量を添加すれば良い。この添加により、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上等の各種の好ましい諸効果がもたらされる。上記配合割合が0.01重量%未満では性能的に不十分であり、逆に10重量%を超える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。

【0069】また、本発明のセメント組成物は、コンクリート2次製品用のコンクリート、遠心成形用コンクリート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリート、吹付けコンクリート等に有効であり、さらに、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフベリング材等の高い流動性を要求されるモルタルやコンクリートにも有効である。

【0070】本発明のセメント組成物は、公知のセメント分散剤を含有していても良い。使用可能な公知のセメント分散剤としては、特に限定はなく、分子中にスルホン酸基を有する各種スルホン酸系分散剤や、分子中にボ

10

20

30

40

50

リオキシアルキレン鎖とカルボキシル基とを有する各種ポリカルボン酸系分散剤が挙げられる。スルホン酸系分散剤としては、例えば、リグニンスルホン酸塩；ポリオール誘導体；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物；ポリスチレンスルホン酸塩；アミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系等が挙げられる。又、ポリカルボン酸系分散剤としては、例えば、炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体と（メタ）アクリル酸系単量体とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数2～3のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体と（メタ）アクリル酸系単量体と（メタ）アクリル酸アルキルエステルの3種の単量体を必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数2～3のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体と（メタ）アクリル酸系単量体と（メタ）アリルスルホン酸（塩）（あるいはビニルスルホン酸（塩）あるいはp-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）のいずれか）の3種の単量体を必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体にさらに（メタ）アクリルアミド及び／又は2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸をグラフト重合した共重合体；エチレンオキシドを平均付加モル数で5～50付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体とエチレンオキシドを平均付加モル数で1～30付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル系単量体と（メタ）アクリル酸系単量体と（メタ）アリルスルホン酸（塩）（あるいはp-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）のいずれか）の4種の単量体を必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル系単量体とマレイン酸系単量体とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数2～4のアルキレン

オキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル系単量体とマレイン酸のポリアルキレングリコールエステル系単量体とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；炭素数2～4のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコール3-メチル-3-ブテンエーテル系単量体とマレイン酸系単量体とを必須成分として含む単量体成分を共重合して得られる共重合体；等が挙げられる。尚、上記公知のセメント分散剤は、複数の併用も可能である。

【0071】尚、上記公知のセメント分散剤を用いる場合、本発明のセメント分散剤と公知のセメント分散剤との配合重量比は、使用する公知のセメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより一義的には決められないが、好ましくは5：95～95：5、より好ましくは10：90～90：10の範囲内である。

【0072】さらに、本発明のセメント組成物は、以下の（1）～（20）に例示するような他の公知のセメント添加剤（材）を含有することができる。

【0073】（1）水溶性高分子物質：ポリアクリル酸（ナトリウム）、ポリメタクリル酸（ナトリウム）、ポリマレイン酸（ナトリウム）、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合体；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ等の非イオン性セルローズエーテル類；メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、ヒドロキシプロピルセルローズ等の多糖類のアルキル化もしくはヒドロキシアルキル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素数8～40の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基と、スルホン酸基又はそれらの塩を部分構造として含有するイオン性親水性置換基で置換されてなる多糖誘導体；酵母グルカンやキサンタンガム、β-1,3グルカン類（直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、バキマン、スクレログルカン、ラミナラン等）等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

【0074】（2）高分子エマルジョン：（メタ）アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合体等。

【0075】（3）遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又

は有機塩等のオキシカルボン酸；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピオース、リボース、異性化糖などの単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

【0076】（4）早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

【0077】（5）鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

【0078】（6）油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

【0079】（7）脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

【0080】（8）脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

【0081】（9）オキシアルキレン系消泡剤：（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプタチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-エチルヘキシルエーテル、炭素原子数12～14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の（ポリ）オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の（ポリ）オキシアルキレン（アルキル）アリールエーテル類；2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリン酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エス

テル等の（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の（ポリ）オキシアルキレンアルキル（アリール）エーテル硫酸エステル塩類；（ポリ）オキシエチレンステアリルリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

【0082】（10）アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

【0083】（11）アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

【0084】（12）リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

【0085】（13）金属石鹸系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

【0086】（14）シリコン系消泡剤：ジメチルシリコン油、シリコンペースト、シリコンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコン油等。

【0087】（15）AE剤：樹脂石鹸、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS（アルキルベンゼンスルホン酸）、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等。

【0088】（16）その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有しても良い、スルホン基を

有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

【0089】(17) 防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

【0090】(18) 防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

【0091】(19) ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

【0092】(20) 膨張材：エトリンガイト系、石炭系等。

【0093】その他の公知のセメント添加剤（材）としては、たとえば、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤等を挙げることができる。なお、上記公知のセメント添加剤（材）は、複数の併用も可能である。

【0094】本発明のセメント組成物において、セメントおよび水以外の成分についての特に好適な実施形態としては、次の1)～7)が挙げられる。

【0095】1) ①本発明のセメント分散剤、②オキシアルキレン系消泡剤の2成分を必須とする組み合わせ。なお、②のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、①のセメント分散剤に対して0.01～10重量%の範囲が好ましい。

【0096】2) ①本発明のセメント分散剤、②炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体と、（メタ）アクリル酸系単量体およびこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体（特公昭59-18338号公報、特開平7-223852号公報、特開平9-241056号公報等参照）、③オキシアルキレン系消泡剤の3成分を必須とする組み合わせ。なお、①のセメント分散剤と②の共重合体との配合重量比としては、5：95～95：5の範囲が好ましく、10：90～90：10の範囲がより好ましい。③のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、①のセメント分散剤と②の共重合体との合計量に対して0.01～10重量%の範囲が好ましい。

【0097】3) ①本発明のセメント分散剤、②分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤の2成分を必須とする組み合わせ。スルホン酸系分散剤としては、リグニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、アミノアリールスルホン酸-フ

ェノール-ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系の分散剤等が使用可能である。なお、①のセメント分散剤と②のスルホン酸系分散剤との配合重量比としては、5：95～95：5の範囲が好ましく、10：90～90：10の範囲がより好ましい。

【0098】4) ①本発明のセメント分散剤、②リグニンスルホン酸塩の2成分を必須とする組み合わせ。なお、①のセメント分散剤と②のリグニンスルホン酸塩との配合重量比としては、5：95～95：5の範囲が好ましく、10：90～90：10の範囲がより好ましい。

【0099】5) ①本発明のセメント分散剤、②材料分離低減剤の2成分を必須とする組み合わせ。材料分離低減剤としては、非イオン性セルローズエーテル類等の各種増粘剤、部分構造として炭素数4～30の炭化水素鎖からなる疎水性置換基と炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖とを有する化合物等が使用可能である。なお、①のセメント分散剤と②の材料分離低減剤との配合重量比としては、10：90～99.99：0.01の範囲が好ましく、50：50～99.9：0.1の範囲がより好ましい。この組み合わせからなるセメント組成物は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフベリング材として好適である。

【0100】6) ①本発明のセメント分散剤、②遅延剤の2成分を必須とする組み合わせ。遅延剤としては、グルコン酸（塩）、クエン酸（塩）等のオキシカルボン酸類、グルコース等の糖類、ソルビトール等の糖アルコール類、アミノトリ（メチレンホスホン酸）等のホスホン酸類等が使用可能である。なお、①のセメント分散剤と②の遅延剤との配合重量比としては、50：50～99.9：0.1の範囲が好ましく、70：30～99：1の範囲がより好ましい。

【0101】7) ①本発明のセメント分散剤、②促進剤の2成分を必須とする組み合わせ。促進剤としては、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム等の可溶性カルシウム塩類、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物類、チオ硫酸塩、ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩類等が使用可能である。なお、①のセメント分散剤と②の促進剤との配合重量比としては、10：90～99.9：0.1の範囲が好ましく、20：80～99：1の範囲がより好ましい。

【0102】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。なお、下記実施例、比較例および表中、特にことわりのない限り、「%」は重量%を、「部」は重量部を表すものとする。

【0103】製造例において、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体の製造時に副生するポリ

アルキレングリコールの生成量は、下記の条件で測定した。

【0104】＜ポリアルキレングリコールの生成量の測定条件＞

機種：島津製作所社 LC-10

検出器：示差屈折計 (RI) 検出器 (HITACHI 3350 RI MONITOR)

溶離液：種類 イオン交換水

流量 1.5 ml/分

カラム：種類 昭和電工 (株) 製「Shodex GF-10 310」4.6×300 mm

温度 40℃

実施例および比較例における各単量体の反応率および得られた共重合体の重量平均分子量は、下記の条件で測定した。

【0105】＜各原料単量体の反応率測定条件＞

機種：日本分光社 Borwin

検出器：示差屈折計 (RI) 検出器 (HITACHI 3350 RI MONITOR)

溶離液：種類 アセトニトリル/0.1%りん酸イオン交換水溶液=50/50 (vol%)

流量 1.0 ml/分

カラム：種類 東ソー (株) 製「ODS-120T+ODS-80Ts」各4.6×250 mm

温度 40℃

＜共重合体の重量平均分子量測定条件＞

機種：Waters LCM1

検出器：示差屈折計 (RI) 検出器 (Waters 410)

溶離液：種類 アセトニトリル/0.05 M酢酸ナトリウムイオン交換水溶液=40/60 (vol%)、酢酸でpH6.0に調整

流量 0.6 ml/分

カラム：種類 東ソー (株) 製、「TSK-GEL G4000SWXL」+「G3000SWXL」+「G2000SWXL」+「GUARD COLUMN」各7.8×300 mm、6.0×40 mm

温度 40℃

検量線：ポリエチレングリコール基準

＜実施例1-セメント分散剤(1)の製造＞温度計、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水50.6部、メタリルアルコールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコール158.6部を仕込み、65℃に昇温した後、そこへ過酸化水素30%水溶液0.8部を添加した。次に、アクリル酸21.4部とイオン交換水8.6部との混合物、および、3-メルカプトプロピオン酸0.78部とイオン交換水29.2部との混合物を、それぞれ反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、L-アスコルビン酸0.3部とイオン交換水29.7部との混合物を反

応容器内に3.5時間かけて滴下した。その後、60分間引き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完結させ、その後、65℃以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量27.800の重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤(1)を得た。

【0106】＜実施例2-セメント分散剤(2)の製造＞温度計、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水40.1部、メタリルアルコールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコール159.1部、およびマレイン酸10.2部を仕込み、65℃に昇温した後、そこへ過酸化水素30%水溶液0.7部を添加した。次に、アクリル酸10.8部とイオン交換水19.2部との混合物、および、3-メルカプトプロピオン酸0.33部とイオン交換水29.7部との混合物を、それぞれ反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、L-アスコルビン酸0.3部とイオン交換水29.7部との混合物を反応容器内に3.5時間かけて滴下した。その後、60分間引き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完結させ、その後、65℃以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量29.100の重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤(2)を得た。

【0107】＜実施例3-セメント分散剤(3)の製造＞温度計、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水48.1部、3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコール158.6部を仕込み、80℃に昇温した後、そこへ過酸化水素30%水溶液3.3部を添加した。次に、アクリル酸21.4部とイオン交換水8.6部との混合物、および、3-メルカプトプロピオン酸0.27部とイオン交換水29.7部との混合物を、それぞれ反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、L-アスコルビン酸1.3部とイオン交換水28.7部との混合物を反応容器内に3.5時間かけて滴下した。その後、60分間引き続いて80℃に温度を維持し重合反応を完結させ、その後、80℃以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量30.300の重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤(3)を得た。

【0108】＜比較例1-比較セメント分散剤(1)の製造＞温度計、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水77.5部、アリルアルコールにエチレンオキシドを25モル付加した不飽和アルコール158.6部を仕込み、80℃に昇温した後、そこへ過酸化水素30%水溶液3.9部を添加した。次に、アクリル酸21.4部とイオン交換水8.6部との混合物を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、L-アスコルビン酸1.5部とイオン交換水

28. 5部との混合物を反応容器内に3.5時間かけて滴下した。その後、60分間引き続いて80℃に温度を維持し重合反応を完結させ、その後、80℃以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量19,700の重合体水溶液からなる比較セメント分散剤(1)を得た。

【0109】<比較例2-比較セメント分散剤(2)の製造>温度計、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水89.6部、メタリルアルコールにエチレンオキサイドを50モル付加した不飽和アルコール166.6部、およびマレイン酸13.4部を仕込み、65℃に昇温した後、そこへ過酸化水素30%水溶液0.4部を添加した。次に、L-アスコルビン酸0.2部とイオン交換水29.8部との混合物を反応容器内に3.5時間かけて滴下した。その後、60分間引き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完結させ、その後、65℃以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量31,100の重合体水溶液からなる比較セメント分散剤(2)を得た。

【0110】<比較例3-比較セメント分散剤(3)の製造>温度計、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水88.3部、アリルアルコールにエチレンオキサイドを50モル付加した不飽和アルコール166.6部、およびマレイン酸13.4部を仕込み、65℃に昇温した後、そこへ過酸化水素30%水溶液1.7部を添加した。次に、L-アスコルビン酸0.7部とイオン交換水29.3部との混合物を反応容器内に3.5時間かけて滴下した。その後、60分間引き続いて65℃に温度を維持し重合反応を完結させ、その後、65℃以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量20,400の重合体水溶液からなる比較セメント分散剤(3)を得た。

【0111】<比較例4-比較セメント分散剤(4)の製造>温度計、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器を備えたガラス製反応容器にイオン交換水87.8部、3-ブテン-1-オールにエチレンオキサイドを50モル付加した不飽和アルコール159.6部、およびマレイン酸20.4部を仕込み、60℃に昇温した後、そこへ過酸化水素30%水溶液2.2部を添加した。次に、L-アスコルビン酸0.9部とイオン交換水29.1部との混合物を反応容器内に3.5時間かけて滴下した。その

後、60分間引き続いて60℃に温度を維持し重合反応を完結させ、その後、60℃以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を中和し、重量平均分子量19,800の重合体水溶液からなる比較セメント分散剤(4)を得た。

【0112】<モルタル試験(モルタルフロー値の測定)>以上のようにして得られた本発明のセメント分散剤(1)~(3)および比較セメント分散剤(1)~(4)を用いてモルタルを調製し、モルタル試験を行った。

【0113】モルタル試験は、いずれも25℃に調温した材料を用いて、25℃雰囲気下で行った。試験に使用した材料およびその配合は、以下の通りである。

【0114】(配合A) 表1に結果を示す試験の配合は、普通ポルトランドセメント(太平洋セメント製)800g、豊浦標準砂400g、本発明のセメント分散剤あるいは比較セメント分散剤を含むイオン交換水205g(水/セメント(重量比)=0.256)である。なお、各セメント分散剤の添加量(セメントに対する分散剤固形分の重量%)は表1に示す。

【0115】(配合B) 表2に結果を示す試験の配合は、普通ポルトランドセメント(太平洋セメント製)600g、豊浦標準砂600g、本発明のセメント分散剤または比較セメント分散剤を含むイオン交換水240g(水/セメント(重量比)=0.400)である。なお、各セメント分散剤の添加量(セメントに対する分散剤固形分の重量%)は表2に示す。

【0116】(モルタルフロー値の測定)ホバート型モルタルミキサー(ホバート社製、型番N-50)を用いて、前記セメントと前記砂のみを30秒間低速で空練りし、その後、前記セメント分散剤を含むイオン交換水を加えて3分間中速で混練することにより、モルタルを調製した。

【0117】得られたモルタルを、直ちに、水平なテーブルに置かれた内径と高さがともに55mmである中空円筒に、摺り切りまで充填し、混練開始5分後、この円筒を静かに垂直に持ち上げ、テーブルに広がったモルタルの長径(mm)と短径(mm)を測定し、その平均値をモルタルフロー値とした。結果を表1および表2に示す。

【0118】

【表1】

	セメント分散剤		モルタルフロー値 (mm)
	種類	添加量 (%)	
実施例1	セメント分散剤(1)	0.20	163
実施例2	セメント分散剤(2)	0.20	147
比較例1	比較セメント分散剤(1)	0.20	59
比較例2	比較セメント分散剤(2)	0.20	70
比較例3	比較セメント分散剤(3)	0.20	59

【0119】

* * 【表2】

	セメント分散剤		モルタルフロー値 (mm)
	種類	添加量 (%)	
実施例3	セメント分散剤(3)	0.18	169
比較例4	比較セメント分散剤(4)	0.18	71

【0120】表1および表2から、炭素数3のアルケニル基（アリル基）を有する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体を用いた比較セメント分散剤

（1）および（3）、アクリル酸（塩）が単量体成分として配合されていない比較セメント分散剤（2）および（4）を添加したモルタルは、いずれも充分なモルタルフロー値が得られなかったのに対し、本発明のセメント分散剤を添加したモルタルは、いずれも高いモルタルフロー値を示すことが判った。

【0121】（製造例1）温度計、攪拌機、窒素及びアルキレンオキシド導入管を備えたステンレス製高压反応器に、不飽和アルコールとしてメタリルアルコール（2-メチル-2-プロペン-1-オール）196部、付加反応触媒として水酸化ナトリウム3.1部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で150℃まで加熱した。そして、安全圧下で150℃を保持したままエチレンオキシド6310部を反応器内に導入し、アルキレンオキシド付加反応が完結するまでその温度を保持して反応を終了した。得られた反応生成物（以下、M-1と称す。）は、メタリルアルコールに平均50モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（以下、MAL-50※

※と称す。）とともに、副生成物としてポリアルキレングリコール（ポリエチレングリコール）を含むものであり、ポリエチレングリコールの生成量は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に対して5.0%であった。

【0122】（製造例2～5）不飽和アルコール、付加反応触媒である水酸化ナトリウム、アルキレンオキシドの種類および量を表3に示すように変更したこと以外は製造例1と同様にして、不飽和アルコールへのアルキレンオキシド付加反応を行ない、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体とポリアルキレングリコールを含む反応生成物（M-2）～（M-5）を得た。なお、アルキレンオキシド付加反応は全て150℃で行ない、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの2種類のアルキレンオキシドを用いた場合は、不飽和アルコールにまずプロピレンオキシド全量を付加させた後、次にエチレンオキシドを付加させるという方法でブロック状付加物を得た。得られた反応生成物における不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に対する副生ポリアルキレングリコール生成量は表3に示す。

【0123】

【表3】

製造例	反応生成物番号	不飽和アルコール系単量体番号	不飽和アルコール			エチレンオキシド			プロピレンオキシド			水酸化ナトリウム			副生ポリアルキレングリコール	
			種類	使用量 (g)	使用量 (g)	平均付加数	使用量 (g)	平均付加数	使用量 (g)	平均付加数	使用量 (g)	種類	使用量 (g)	生成量 (%)		
1	M-1	MAL-50	メタリルアルコール	196	6310	50	—	—	3.1	—	—	メタリルアルコール	3.1	5.0	5.0	
2	M-2	MAL-75	メタリルアルコール	131	6325	75	—	—	3.1	—	—	メタリルアルコール	3.1	5.3	5.3	
3	M-3	MAL-100	メタリルアルコール	98	6380	100	—	—	3.1	—	—	メタリルアルコール	3.1	6.4	6.4	
4	M-4	MAL-200	メタリルアルコール	49	6726	200	—	—	3.1	—	—	メタリルアルコール	3.1	12.0	12.0	
5	M-5	MAL-70E OPO	メタリルアルコール	70	3184	70	294	5	1.7	—	—	メタリルアルコール	1.7	5.5	5.5	

【0124】＜実施例4－セメント分散剤（4）の製造＞温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流

冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水279部、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体として製造例1で得られた反応生成物(M-1)420部(MAL-50を400部、ポリエチレングリコールを20部含有)を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素0.734部とイオン交換水13.94部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間65℃に維持した後、不飽和モノカルボン酸系単量体としてアクリル酸65.0部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水18.05部にL-アスコルビン酸0.950部および3-メルカプトプロピオン酸1.718部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。なお、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は60%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、本発明のセメント分散剤(4)を得た。

【0125】各原料単量体の反応率(%)および得られた分散剤に含まれる共重合体の分析結果[共重合組成比(%)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換算のカルボン酸量(meq/g)、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量(%)、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量(%)]を表5に示す。

【0126】<実施例5~9-セメント分散剤(5)~(9)の製造>初期仕込みするイオン交換水の量、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の種類と量、過酸化水素水溶液における過酸化水素とイオン交換水の量、不飽和モノカルボン酸系単量体の種類と量、その他の単量体の種類と量、L-アスコルビン酸、3-メルカプトプロピオン酸およびこれらを溶解させる溶解イオン交換水の量を、表4に示すように変更したこと以外は、実施例4と同様にして、本発明のセメント分散剤(5)~(9)を得た。なお、その他の単量体は、不飽和モノカルボン酸系単量体とともに、3時間かけて滴下した。

【0127】各原料単量体の反応率(%)および得られた分散剤に含まれる共重合体の分析結果を表5に示す。

【0128】<比較例5-比較セメント分散剤(5)の製造>温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水1110部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素0.839部とイオン交換水15.94部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間65℃に維持した後、メタクリル酸98.5部、および、メタリルアル

コールに平均50モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(ポリアルキレングリコール含まず)200部とイオン交換水50.00部との混合物を、それぞれ反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水20.64部にL-アスコルビン酸1.086部および3-メルカプトプロピオン酸0.655部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。なお、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は20%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、比較セメント分散剤(5)を得た。

【0129】各原料単量体の反応率(%)および得られた分散剤に含まれる共重合体の分析結果[共重合組成比(%)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換算のカルボン酸量(meq/g)、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量(%)、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量(%)]を表5に示す。

【0130】<比較例6-比較セメント分散剤(6)の製造>温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水916部、メタリルアルコールに平均25モルのエチレンオキシドと平均25モルのプロピレンオキシドとが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(ポリアルキレングリコール含まず)200部とを仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素0.307部とイオン交換水5.84部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。過酸化水素水溶液投入後30分間65℃に維持した後、メタクリル酸32.3部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水7.56部にL-アスコルビン酸0.398部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。なお、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は20%であった。その後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、比較セメント分散剤(6)を得た。

【0131】各原料単量体の反応率(%)および得られた分散剤に含まれる共重合体の分析結果[共重合組成比(%)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換算のカルボン酸量(meq/g)、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量(%)、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量(%)]を表5に示す。

す。

【0132】＜比較例7－比較セメント分散剤（7）の製造＞温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水88.3部、アリルアルコールに平均50モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（ポリアルキレングリコール含まず）166.6部、およびマレイン酸13.4部を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素30％水溶液1.7部を添加した。次いで、イオン交換水29.3部にL-アスコルビン酸0.7部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。なお、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する重量％濃度）は60％であった。その *

* 後、重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、比較セメント分散剤（7）を得た。

【0133】各原料単量体の反応率（％）および得られた分散剤に含まれる共重合体の分析結果〔共重合組成比（％）、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構成単位量（モル％）、未中和型共重合体換算のカルボン酸量（meq/g）、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体の含有量（％）、中和型共重合体に対するポリアルキレングリコールの含有量（％）〕を表5に示す。

【0134】

【表4】

	不飽和ポリアルキレングリコール系単量体			初期仕込みイオン交換水		不飽和モノカルボン酸系単量体		その他の単量体		過酸化水素	溶解付イオン交換水	L-アスコルビン酸	3-メルカプトプロピオン酸	溶解付イオン交換水
	種類	部	部	種類	部	種類	部	部	部	部	部	部	部	部
実施例 4	M-1	420	279	AA	65.0	-	0.0	0.734	13.94	0.950	1.718	18.05		
実施例 5	M-2	421	275	AA	43.8	-	0.0	0.494	9.39	0.640	1.774	12.18		
実施例 6	M-3	426	277	AA	43.8	-	0.0	0.474	9.01	0.614	2.221	11.67		
実施例 7	M-4	448	282	AA	54.1	-	0.0	0.541	10.28	0.701	4.901	13.32		
実施例 8	M-5	422	275	AA	43.8	-	0.0	0.492	9.36	0.638	1.537	12.12		
実施例 9	M-1	420	282	AA	55.7	HEA	12.1	0.717	13.62	0.928	2.238	17.64		

【0135】

※ ※【表5】

	各単量体の反応率（％）		共重合体組成比（％）		AO体由来の単量体（モル％）	未中和換算のカルボン酸量（meq/g）	重量平均分子量	AO体含有量（％） *1	初期仕込みの未含有量（％） *2
	AO体/ AA/ その他	AO体/ AA/ その他	AO体/ AA/ その他	AO体/ AA/ その他					
実施例4	94.1/ 97.0/ 0.0	85.65/ 14.35/ 0.0	15.9	1.992	31000	5.1	4.4		
実施例5	90.1/ 94.6/ 0.0	83.7/ 10.3/ 0.0	15.7	1.431	29000	9.6	5.1		
実施例6	92.6/ 94.8/ 0.0	88.93/ 10.07/ 0.0	12.5	1.399	30900	7.0	6.0		
実施例7	91.4/ 97.6/ 0.0	87.39/ 12.61/ 0.0	5.3	1.752	35900	7.9	11.0		
実施例8	83.7/ 95.3/ 0.0	83.48/ 10.52/ 0.0	15.1	1.461	32300	11.0	5.4		
実施例9	92.7/ 96.6/ HEA 94.3	85.04/ 12.34/ HEA 2.62	16.2	1.714	30100	6.5	4.4		
比較例5	24.0/ 0.0/ MAA 94.5	63.3/ 0.0/ MAA 36.7	4.2	7.303	27500	101.5	0.0		
比較例6	40.5/ 0.0/ MAA 93.8	73.2/ 0.0/ MAA 20.8	9.2	2.855	26000	104.3	0.0		
比較例7	78.0/ 0.0/ MA 90.0	91.5/ 0.0/ MA 8.5	35.6	1.466	20400	25.0	0.0		

注：*1および*2は、いずれも中和型共重合体に対する含有量である。

【0136】なお、表4および表5においては、下記の略号を用いた。

AO体：不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体

AA：アクリル酸

MAA：メタクリル酸

MA：マレイン酸

HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート

＜コンクリート試験＞以上のようにして得られた本発明のセメント分散剤（4）～（9）および比較セメント分散剤（5）～（7）を用いてコンクリート組成物を調製

し、下記の方法でスランプフロー値の経時変化、空気量、および混練時間を測定した。結果を表6に示す。

【0137】コンクリート組成物の調製は、次のようにして行なった。まず、細骨材（大井川水系産陸砂）645.3kg/m³を50L強制式パン型ミキサーにより10秒間混練した後、セメント（太平洋セメント製普通ポルトランドセメント）660kg/m³を加えて10秒間混練した。その後、初期のスランプフロー値が600±50mmとなる量のセメント分散剤を含む水道水165kg/m³を加えて90秒間混練した。但し、組成物が均一になる時間が60秒を超えた場合には、均一と

なった時点からさらに30秒間混練を継続した。その後、さらに粗骨材（青梅産碎石） 941.3 kg/m^3 を加えて90秒間混練して、コンクリート組成物を得た。なお、コンクリート組成物中の気泡がコンクリート組成物の流動性に及ぼす影響を避けるために、市販のオキシアルキレン系消泡剤を用いて、空気量が $1.0 \pm 0.3\text{ vol\%}$ となるように調整した。なお、水/セメント比（重量比） $=0.25$ 、細骨材率〔細骨材/（細骨材+粗骨材）〕（容積比） $=0.403$ であった。セメントに対するセメント分散剤の使用量（セメントに対するセメント分散剤中の固形分〔不揮発分〕の量）（重量%）およびセメントに対するセメント分散剤中の共重合体の量（重量%）は表6に示す。なお、セメント分散剤中の固形分〔不揮発分〕は、適量のセメント分散剤を 130°C で加熱乾燥することにより揮発成分を除去して測定し、セメントと配合する際に所定量の固形分〔不揮発分〕が含まれるように分散剤を計量して使用した。

【0138】1）スランブフロー値の経時変化；JIS-A-1101に準じて測定した。

【0139】2）空気量；JIS-A-1128に準じて測定した。

【0140】3）混練時間；コンクリート組成物調製時に、水道水およびセメント分散剤を加えてから粗骨材を加えるまでの混練に要した時間を混練時間とした。

*【0141】＜硬化時間の測定＞以上のようにして得られた本発明のセメント分散剤（4）～（9）および比較セメント分散剤（5）～（7）を用いてセメントペーストを調製し、下記の方法で硬化時間を測定した。結果を表6に示す。

【0142】セメント（太平洋セメント製普通ポルトランドセメント） 1500 g に、セメント分散剤を含むイオン交換水 375 g （水/セメント比（重量比） $=0.25$ ）を加え、ホバート型モルタルミキサー（ホバート社製、型番N-50）を用いて5分間中速で混練することにより、セメントペーストを調製した。なお、セメントに対するセメント分散剤の使用量（セメントに対するセメント分散剤中の固形分〔不揮発分〕の量）（重量%）は、上記コンクリート試験において $600 \pm 50\text{ mm}$ のスランブフロー値が得られた量とした。

【0143】得られたセメントペーストを、直ちに、周囲を断熱材で覆った 1000 ml のガラス瓶に入れ、セメントペーストの中心に温度記録計に接続した温度計を固定し、セメントペーストの温度の経時変化を測定した。混練開始時点から、セメントペーストの硬化時の発熱によって最高温度に到達するまでの時間を硬化時間とした。結果を表6に示す。

【0144】

【表6】

	共重合 体の量 /セメント % 0.6	分散剤 使用量 /セメント % 0.6	スランブフロー値 (mm)		空気量 (vol%)	混練時間 (秒)	硬化時間 (時間)
			5分後	30分後			
実施例4	0.183	0.200	635	417	0.9	120	6
実施例5	0.161	0.185	565	340	0.8	190	6
実施例6	0.168	0.190	583	300	0.9	170	5.5
実施例7	0.210	0.250	568	355	1.1	170	6.5
実施例8	0.189	0.220	620	405	0.7	200	6
実施例9	0.189	0.210	588	375	0.8	160	5.5
比較例5	0.347	0.700	580	200	1.1	90	16
比較例6	0.245	0.500	570	220	0.8	100	11
比較例7	0.360	0.450	565	320	1.2	300	10

【0145】表6から、比較セメント分散剤を用いた場合はいずれも、十分なスランブフロー値を得るのに要する使用量が多くなるため、硬化時間が長くなることが明らかである。しかも、混練時間が短いとスランブフロー値の経時変化が大きく、流動性の低下が著しくなり、一方、スランブフロー値の経時変化が比較的小さいと、混練時間が著しく長くなることが明らかである。これに対し、本発明のセメント分散剤を用いた場合はいずれも、十分なスランブフロー値を得るのに要する使用量が少なく、硬化時間が短いと同時に、スランブフロー値の経時

変化も小さく、しかも混練時間も短いことが明らかである。

【0146】

【発明の効果】本発明のセメント分散剤によれば、少ない添加量で高い分散性を示し、特に高減水率領域においても優れた分散性能を発揮することができる。

【0147】また、本発明のセメント分散剤を配合したセメント組成物によれば、優れた流動性を示し、施工上の障害を改善することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 220/02		C 0 8 F 220/02	
290/06		290/06	
// C 0 4 B 103:40		C 0 4 B 103:40	
(72)発明者 枚田 健		(72)発明者 恩田 義幸	
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社		神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 株	
日本触媒内		式会社日本触媒内	
(72)発明者 山本 匡哉		Fターム(参考) 4G012 PB31 PC01	
神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 株		4J027 AC02 AC03 AC06 AC07 BA06	
式会社日本触媒内		BA07	
(72)発明者 宇野 亨		4J100 AE21P AJ02Q AK01Q AK02Q	
神奈川県川崎市川崎区千鳥町14番1号 株		AK03Q AK07Q AK08Q AK12Q	
式会社日本触媒内		AK13Q AL08P BA03P BA08P	
		CA04 JA67	